

Rec'd PCT/PTO 04 APR 2005

Patent number: JP2002293835
Publication date: 2002-10-09
Inventor: YAMANAKA TORU; MATSUMOTO HIDEKI; KOYAMA
MASAFUMI
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: C08F220/12; C08F8/00; C08F8/48; C08F220/06;
C08J5/00; G02B1/04; G11B7/24; C08L33/06
- european:
Application number: JP20010097836 20010330
Priority number(s): JP20010097836 20010330

Abstract of JP2002293835

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin material which has an excellent optical characteristic compared to a polymethyl methacrylate, excellent heat resistance, residence stability and mechanical characteristics. **SOLUTION:** The resin is obtained by reacting a copolymer of 100 pts.wt with (B) a multifunctional molecular chain linkage agent of 0.1-10 pts.wt., which binds with an acid anhydride group of a glutaric acid anhydride unit represented by the formula (1) [wherein, R<1> and R<2> are the same or differently a hydrogen atom or a 1-5C alkyl group] to crosslink the copolymer, and crosslinking the copolymer. The copolymer is a copolymer having (i) an alkyl unsaturated carboxylate unit and (ii) the glutaric acid anhydride unit, a copolymer having (iii) an unsaturated carboxylic acid unit in addition to the units, or a copolymer having (iv) other vinyl monomer unit in addition to the units of (i)-(ii) or (i)-(iii).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293835

(P2002-293835A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 F 220/12

C 0 8 F 220/12

4 F 0 7 1

8/00

8/00

4 J 1 0 0

8/48

8/48

5 D 0 2 9

220/06

220/06

C 0 8 J 5/00

C E Y

C 0 8 J 5/00

C E Y

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-97836(P2001-97836)

(22) 出願日

平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 山中 亨

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 松本 英樹

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(74) 代理人 100088546

弁理士 谷川 英次郎

最終頁に続く

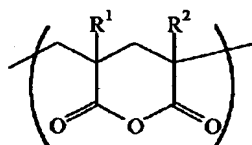
(54) 【発明の名称】 高耐熱樹脂およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

【課題】 ポリメタクリル酸メチルに匹敵する優れた光学特性を有し、優れた耐熱性、滞留安定性と機械的特性を有する樹脂材料を提供すること。

【解決手段】 (i)不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、(ii)下記一般式(1)

【化1】



(1)

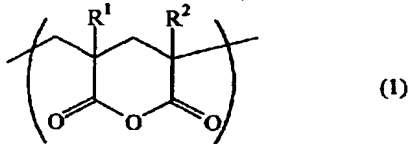
連結剤0.1~10重量部を反応させ、前記共重合体を架橋させて成る樹脂を提供した。

(上記式中、R¹、R²は、同一または相異なる水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表す。)で表されるグルタル酸無水物単位を有する共重合体若しくは上記単位に(iii)不飽和カルボン酸単位を有する共重合体又は上記(i)(ii)若しくは上記(i)(ii)(iii)の単位にさらに(iv)その他のビニル系単量体単位を有する共重合体100重量部と(B)上記グルタル酸無水物単位の酸無水物基と結合して前記共重合体を架橋する多官能性分子鎖

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (i)不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、(ii)下記一般式(1)

【化1】



(上記式中、 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)で表されるグルタル酸無水物単位を有する共重合体若しくは上記単位に(iii)不飽和カルボン酸単位を有する共重合体又は上記(i)(ii)若しくは上記(i)(ii)(iii)の単位にさらに(iv)その他のビニル系単量体単位を有する共重合体100重量部と(B)上記グルタル酸無水物単位の酸無水物基と結合して前記共重合体を架橋する多官能性分子鎖連結剤0.1～10重量部を反応させ、前記共重合体を架橋させて成る樹脂。

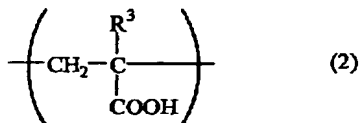
【請求項2】 前記共重合体(A)は、前記不飽和カルボン酸アルキルエステル単位(i)を30～95重量%、前記グルタル酸無水物単位(ii)を5～60重量%、前記不飽和カルボン酸単位(iii)を0～5重量%、前記その他のビニル系単量体単位(iv)を0～65重量%を含む(ただし、(i)(ii)(iii)(iv)の合計は100重量%)請求項1記載の樹脂。

【請求項3】 前記共重合体(A)中の前記不飽和カルボン酸単位(iii)の含有量が0～1重量%である請求項1又は2記載の樹脂。

【請求項4】 前記共重合体(A)は、反応させる単量体の全量を100重量%として、不飽和カルボン酸単量体7～60重量%と、不飽和カルボン酸アルキルエステル30～93重量%と、前記その他のビニル系単量体単位(iv)を含む場合にはビニル系単量体2～63重量%とを共重合させ、得られた共重合体を加熱することにより脱水及び/又は脱アルコール反応によりグルタル酸無水物単位を生成させることにより製造される請求項1ないし3のいずれか1項に記載の樹脂。

【請求項5】 前記不飽和カルボン酸単位(iii)は、下記一般式(2)で表される構造を有する請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂。

【化2】

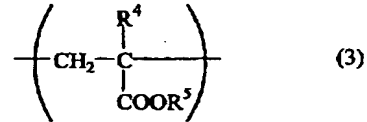


(ただし、 R^3 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表す)

【請求項6】 前記不飽和カルボン酸アルキルエステル単位(i)は、下記一般式(3)で表される構造を有する請求

項1ないし5のいずれか1項に記載の樹脂。

【化3】



(ただし、 R^4 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^5 は炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式の炭化水素基又は1個以上炭素数以下の数の水酸基若しくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式の炭化水素基を示す)

【請求項7】 グルタル酸無水物単位の酸無水物基と結合して前記共重合体を架橋する多官能性分子鎖連結剤(B)は、1分子中に水酸基を2個以上有するポリオールである請求項1ないし6のいずれか1項記載の樹脂。

【請求項8】 前記共重合体(A)のガラス転移温度が120℃以上である請求項1ないし7のいずれか1項に記載の樹脂。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項に記載の樹脂から主として成る成形品。

【請求項10】 成形品が光学ディスク基材、ディスプレイ部材、光学レンズ、または液晶バックライト用導光板である請求項9記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械特性と耐熱性さらには透明性に優れる樹脂材料およびそれからなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂に代表される非晶性透明樹脂は電気・電子分野をはじめ広く利用されている。特にポリカーボネート樹脂はコンパクトディスク等の記録メディア用基材として利用されているが、光弾性係数が大きく、複屈折が大きいという課題を有している。一方、ポリメタクリル酸メチル樹脂は、複屈折が小さく、光学特性に優れるものの、耐熱性が十分ではなく、レーザー追記型光学ディスクのような耐熱性が必要とされる用途に使用するには問題がある。

【0003】特開昭49-85184号広報には、メタクリル酸アルキルとメタクリル酸の共重合ポリマーの加熱処理により、酸無水物構造を形成させることにより、ピカット軟化温度を向上させる技術が開示されているが、市場では該開示ポリマーよりもさらに高い耐熱性が求められている。

【0004】一方、高温で架橋解離性を示す耐熱性に優れたスチレン系架橋樹脂組成物が、特開平11-181200号広報に開示されている。しかしながら、該開示技術ではスチレン構造を有するため、ポリマーの屈折率が大きくなるという課題があった。

【0005】

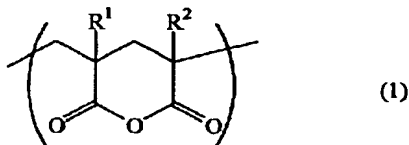
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、ポリメタクリル酸メチルに匹敵する優れた光学特性を有し、優れた耐熱性、滞留安定性と機械的特性を有する樹脂材料、さらにはそれらからなる成形品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A) 特定の環状構造を有する共重合体と(B) 多官能性分子鎖連結剤を反応させることにより得られる耐熱性と透明性に優れた樹脂材料が、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、(1) (A) (i) 不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、(ii) 下記一般式(1)

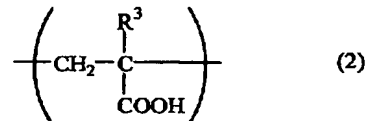
【化4】



(上記式中、 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。) で表されるグルタル酸無水物単位を有する共重合体若しくは上記単位に(iii) 不飽和カルボン酸単位を有する共重合体又は上記(i)(ii)若しくは上記(i)(ii)(iii)の単位にさらに(iv) その他のビニル系単量体単位を有する共重合体100重量部と(B) 上記グルタル酸無水物単位の酸無水物基と結合して前記共重合体を架橋する多官能性分子鎖連結剤0.1～10重量部を反応させ、前記共重合体を架橋させて成る樹脂、(2) 前記共重合体(A) は、前記不飽和カルボン酸アルキルエステル単位(i)を30～95重量%、前記グルタル酸無水物単位(ii)を5～60重量%、前記不飽和カルボン酸単位(iii)を0～5重量%、前記その他のビニル系単量体単位(iv)を0～65重量%を含む(ただし、(i)(ii)(iii)(iv)の合計は100重量%) (1)記載の樹脂、(3) 前記共重合体(A) 中の前記不飽和カルボン酸単位(iii)の含有量が0～1重量%である(1)又は(2)記載の樹脂、(4) 前記共重合体(A) は、反応させる単量体の全量を100重量%として、不飽和カルボン酸単量体7～60重量%と、不飽和カルボン酸アルキルエステル30～93重量%と、前記その他のビニル系単量体単位(iv)を含む場合にはビニル系単量体2～63重量%とを共重合させ、得られた共重合体を加熱することにより脱水及び/又は脱アルコール反応によりグルタル酸無水物単位を生成させることにより製造される(1)ないし(3)のいずれかに記載の樹脂、(5) 前記不飽和カルボン酸単位(iii)は、下記一般式(2)で表される構造を有する(1)ないし(4)のいずれかに

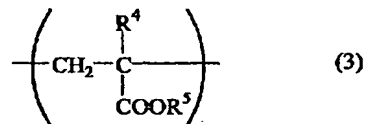
記載の樹脂、

【化5】



(ただし、 R^3 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表す) (6) 前記不飽和カルボン酸アルキルエステル単位(i)は、下記一般式(3)で表される構造を有する(1)ないし(5)のいずれかに記載の樹脂、

【化6】



(ただし、 R^4 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^5 は炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は1個以上炭素数以下の数の水酸基若しくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基を示す)

(7) グルタル酸無水物単位の酸無水物基と結合して前記共重合体を架橋する多官能性分子鎖連結剤(B) は、1分子中に水酸基を2個以上有するポリオールである(1)ないし(6)のいずれかに記載の樹脂、(8) 前記共重合体(A) のガラス転移温度が120℃以上である(1)ないし(7)のいずれか1項に記載の樹脂、(9) (1)ないし(8)のいずれかに記載の樹脂から主として成る成形品、及び(10) 成形品が光学ディスク基材、ディスプレイ部材、光学レンズ、または液晶バックライト用導光板である(9)記載の成形品、を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂の(A)成分である、特定の環状構造を有する共重合体とは、(i) 不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、上記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物単位を有する共重合体若しくは上記単位に(iii) 不飽和カルボン酸単位を有する共重合体又は上記(i)(ii)若しくは上記(i)(ii)(iii)の単位にさらに(iv) その他のビニル系単量体単位を有する共重合体である。なお、本明細書において単に「アルキル」と言う場合には直鎖状及び分枝状の両者が包含される。

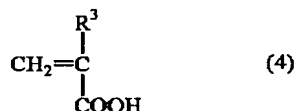
【0009】本発明における特定の環状構造を有する共重合体(A)を製造する方法としては、特に制限はないが、後の加熱工程により上記グルタル酸無水物単位(ii)を与える不飽和カルボン酸単量体及び不飽和カルボン酸アルキルエステルと、前記その他のビニル系単量体単位(iv)を含む場合には該単位を与えるビニル系単量体とを共重合させ、原重合体とした後、かかる原重合体を適当な触媒の存在下あるいは非存在下で加熱し、脱アルコール及び/又は脱水による分子内環化反応を行わせることにより製造することができる。この場合、典型的には、

原重合体を加熱することにより2単位の不飽和カルボン酸単位(iii)のカルボキシル基が脱水されて、あるいは、隣接する不飽和カルボン酸単位(iii)と不飽和カルボン酸エステル単位(i)からアルコールの脱離により1単位の前記グルタル酸無水物単位が生成される。

【0010】この際に用いられる不飽和カルボン酸単量体としては特に制限はなく、他のビニル化合物と共重合させることが可能ないずれの不飽和カルボン酸単量体も使用可能である。好ましい不飽和カルボン酸単量体として、下記一般式(4)

【0011】

【化7】



【0012】(ただし、 R^3 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表す)で表される化合物、マレイン酸、及びさらには無水マレイン酸の加水分解物などが挙げられるが、特に熱安定性が優れる点でアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、より好ましくはメタクリル酸である。これらはその1種または2種以上用いることができる。なお、上記一般式(4)で表される不飽和カルボン酸単量体は、共重合すると上記一般式(2)で表される構造の不飽和カルボン酸単位を与える。

【0013】また不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては特に制限はないが、好ましい例として、下記一般式(5)で表されるものを挙げる事ができる。

【0014】

【化8】



【0015】(ただし、 R^4 は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^5 は炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基であり、又は1個以上炭素数以下の数の水酸基若しくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基を示す)

これらのうち、炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は置換基を有する該炭化水素基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが特に好適である。なお、上記一般式(5)で表される不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体は、共重合すると上記一般式(3)で表される構造の不飽和カルボン酸アルキルエステル単位を与える。

【0016】不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体の好ましい具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -プロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)

アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸 n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび(メタ)アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、なかでもメタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0017】本発明に用いられるその他のビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 o -エチルスチレン、 p -エチルスチレンおよび p - t -ブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン- p -グリシジルエーテル、 p -グリシジルスチレン、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、無水イタコン酸、フタル酸、 N -メチルマレイミド、 N -エチルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチルアクリルアミド、 p -トキシメチルアクリルアミド、 N -プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、 N -ビニルジエチルアミン、 N -アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、 N -メチルアリルアミン、 p -アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチル-オキサゾリンなどを挙げる事ができるが、透明性、屈折率の点で芳香環を含まない単量体により好ましく使用できる。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0018】これらの単量体を共重合する方法については特に制限はなく、ラジカル重合による、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法を用いることができる。これらの重合方法自体はこの分野において周知である。

【0019】これらの原重合体製造時に用いられる単量体混合物の好ましい割合は、該単量体混合物を100重量%として、不飽和カルボン酸系単量体が7～60重量%、より好ましくは10～50重量%、最も好ましくは15～40重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は好ましくは30～93重量%、より好ましくは30～90重量%、最も好ましくは30～85重量%、これらに共重合可能な他のビニル系単量体を用いる

場合、その好ましい割合は2～63重量%である。

【0020】不飽和カルボン酸系単量体量が7重量%未満の場合には、原重合体の加熱による環化反応物生成量が少なくなり、従って共重合体(A)の耐熱性向上効果が小さくなる傾向がある。一方、不飽和カルボン酸単量体量が60重量%以上の場合には、原重合体の加熱による環化反応後に反応性の高い不飽和カルボン酸単位が多量に残存する傾向があり、その結果(A)成分と(B)多官能性分子鎖連結剤とを反応させた場合、非熱可逆性の結合が生成することがあるため、成形が困難になる可能性がある。

【0021】本発明における原重合体の加熱による共重合体(A)の製造方法は、特に制限はないが、上記原重合体を200～300℃に昇温したペントを有する押出機に通して加熱脱揮することにより、環化反応を行う方法が好ましく用いることができる。さらに共重合体(A)中の反応性の高い不飽和カルボン酸系単位量を減少させる方法として、2つ以上のペントを有する押出機を用いることが好ましい。なお、上記の方法により加熱脱揮する時間は特に限定されず、適宜設定可能であるが、通常、1分間～20分間程度が適当である。

【0022】また、原重合体を押出機に通す際にグルタル酸無水物への環化反応を促進させる触媒として、原重合体100重量部に対し、酸、アルカリ、塩化合物の1種以上を0.01～1重量部添加することが好ましい。これら酸、アルカリ、塩化合物については特に制限はなく、酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、リン酸メチル等が挙げられる。塩基性触媒としては、金属水酸化物、アミン類、イミン類、アルカリ金属誘導体、アルコキシド類、水酸化アンモニウム塩等が挙げられる。さらに、塩系触媒としては、酢酸金属塩、ステアリン酸金属塩、炭酸金属塩等が挙げられ、特に水和物である塩が好ましく用いられる。

【0023】本発明におけるグルタル酸無水物単位を含む共重合体(A)のガラス転移温度(T_g)は、120℃以上のものが好ましく、特に150℃以上のものが、耐熱性の点で好ましい。共重合体(A)のガラス転移温度を120℃以上にすることは、共重合体(A)中におけるグルタル酸無水物単位(i)の量を約10重量%以上に制御することにより達成できる。なお、ガラス転移点の上限は特に限定されないが、通常、170℃程度である。

【0024】本発明における共重合体(A)100重量%中に含まれるグルタル酸無水物単位は共重合体中に好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～55重量%、最も好ましくは15～50重量%である。グルタル酸無水物単位が5重量%以下の場合、耐熱性向上効果が小さくなる傾向がある。また、不飽和カルボン酸系単位は0～5重量%、より好ましくは0～3重量%、最も

好ましくは0～1重量%である。不飽和カルボン酸系単位5重量%以上の場合、(A)成分と(B)多官能性分子鎖連結剤とを反応させた場合、非熱可逆性の結合が生成することがあるため、成形が困難になる可能性がある。

【0025】また不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は好ましくは30～95重量%、より好ましくは30～90重量%、最も好ましくは30～85重量%、共重合可能な他のビニル系単量体は好ましくは0～65重量%である。

【0026】本発明の共重合体(A)成分としては、N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として用い、30℃で測定した極限粘度[η]が、0.35～0.85 dl/gのものが好ましく、0.45～0.7のものが特に好ましい。

【0027】本発明の高耐熱樹脂は特定の構造を有する共重合体(A)100重量部に対して(B)多官能性分子鎖連結剤0.1～10重量部を反応させることにより得られるが、ここでいう(B)多官能性分子鎖連結剤とは、(A)成分中に構造単位として存在するグルタル酸無水物構造と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物である。該官能基としては水酸基が好ましい。

【0028】化合物(B)中の水酸基は共重合体(A)中のグルタル酸無水物基と反応し、エステル結合と遊離のカルボキシル基を生成するが、この結合はさらに高温下では熱可逆的に開裂し、水酸基と酸無水物基に戻るため、通常、実使用温度領域では架橋構造を形成し、優れた耐熱性、機械的特性を発現するが、200～350℃の高温領域では架橋構造が開裂し、熱可塑性を示し、良好な成形性を有する。

【0029】本発明における多官能性分子鎖連結剤(B)としては、酸無水物基と結合できる官能基、好ましくは水酸基を1分子中に2個以上含み、共重合体(A)を架橋できるものであれば何ら限定されず、種々の化合物を採用することができる。好ましい多官能性分子鎖連結剤(B)の例として、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ピナコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールなどの脂肪族ジオール(好ましくは炭素数2～10)、シス-1,2-シクロヘキサジオール、トランス-1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,

4-シクロヘキサンジオール、4, 4'-イソプロピリデンジシクロヘキサノール、1, 5-デカリンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなど脂環式ジオール(好ましくは炭素数5~20)、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールSなど芳香族ジオール(好ましくは炭素数5~20)、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ヘプタントリオール、ペンタエリスリトール、マンニトールなどの脂肪族多価アルコール(好ましくは炭素数4~10)、1, 3, 5-シクロヘキサントリオールなどの脂環式多価アルコール(好ましくは炭素数5~20)、糖類(好ましくは炭素数5~20)等をその例として挙げることができる。

【0030】本発明において、(B)多官能性分子鎖連結剤の添加量は、特定構造を有する共重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部である。(B)成分の添加量は、所望する架橋ポリマーの特性により、上記範囲内で適宜増減して使用するのがよい。(A)成分100重量部に対して、0.1重量部未満では顕著な効果が得られず、また、10重量部を越えると、機械的特性の低下や透明性の喪失が生じるため、好ましくない。

【0031】(A)成分と(B)成分の反応により、架橋構造が形成したことは、(A)成分の良溶媒に対して、得られた耐熱樹脂が不溶になることで容易に確認可能である。ここでいう良溶媒とは、1%の濃度で加熱することなくポリマーの溶液が得られる溶媒を意味する。

【0032】本発明の樹脂の製造方法は、特に限定するものではないが、例えば、(A)特定の構造を有する共重合体と(B)成分を直接添加して熔融混練により反応させることにより製造できる。通常、熔融混練による反応は(A)成分の融点またはガラス転移温度以上の温度で行うのが好ましい。例えば、グルタル酸無水物単位含有共重合体(A)、および多官能性分子鎖連結剤を予備混合するか、または個別に押出機などに供給して、150℃~350℃において十分熔融混練することにより調製される。なお、この場合、熔融混練の時間は、特に限定されないが、通常1分間~20分間程度が適当である。

【0033】本発明の樹脂は耐熱性、透明性、機械的特性に優れるが、非透明性用途に使用する場合には、さらに充填材を添加することにより、強度、剛性、耐熱性をさらに高めることができる。

【0034】このような充填材は繊維状であっても粒状などの非繊維状であってもよく、その具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、アスベスト、チタン酸カリウムウィスカ、ワラストナイト、

ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもチョップドストランドタイプのガラス繊維が好ましく用いられる。このような充填材を添加する場合、その含有量は各用途に照らして適宜選択でき、何ら限定されないが、通常、樹脂100重量部に対し合計で5重量部~75重量部程度である。

【0035】また、本発明の樹脂に弾性重合体等の衝撃改良剤を添加することで、衝撃強度を飛躍的に向上させることも可能である。衝撃改良剤として、本発明の樹脂と屈折率の差が小さいものを選択することにより、透明性を保ったまま、耐衝撃性を高めることも可能である。このような衝撃改良剤を添加する場合、その含有量は各用途に照らして適宜選択でき、何ら限定されないが、通常、樹脂100重量部に対し合計で5重量部~45重量部程度である。

【0036】さらに、本発明の樹脂は、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系およびシアノアクリレート系の紫外線吸収剤および酸化防止剤、高級脂肪酸や酸エステル系および酸アミド系、さらに高級アルコールなどの滑剤および可塑剤、モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアアマイドおよびエチレンワックスなどの離型剤、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、ハロゲン系難燃剤、燐系やシリコン系の非ハロゲン系難燃剤、核剤、アミン系、スルホン酸系、ポリエーテル系などの帯電防止剤、顔料などの着色剤などの添加剤を含有してもよい。これらの添加剤を添加する場合、その含有量は各用途に照らして有効量を適宜選択できる。

【0037】本発明の耐熱樹脂は、機械的特性、成形加工性にも優れており、熔融成形が可能であるため、押出成形、射出成形およびプレス成形などが可能である。

【0038】そして、本発明の樹脂成形品は、その優れた耐熱性を活かして、電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類、一般雑貨など種々の用途に用いることができる。

【0039】本発明の耐熱樹脂からなる成形品の具体的な用途としては、例えば、電気機器のハウジング、OA機器のハウジング、各種カバー、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEPランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリアッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ

ナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、プレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、プレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルターおよび点火装置ケースなどが挙げられるが、とりわけ、優れ

メタクリル酸

メタクリル酸メチル

t-ブチルメチルカプタン（連鎖移動剤）

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（重合開始剤）

【0046】15分かけて反応温度を65℃まで昇温したのち、50分かけて100℃まで昇温した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビーズ状のビニル系共重合体（原重合体（A-1-0））を得た。ガスクロマトグラフィーによる残存モノマーの測定結果、残存モノマーはメタクリル酸0.7重量部、メタクリル酸メチル0.8重量部であった。

【0047】このビーズ状ビニル系共重合体（A-1-0）を、スクリュウ径30mm、L/Dが25のベント付き同方向回転2軸押出機（池貝鉄工製PCM-30）のホッパー口より供給して、樹脂温度250℃、ス

た耐熱性と、透明性を生かした、光学ディスク基材、ディスプレイ部材、光学レンズ、および液晶バックライト用導光板が好ましい用途例として挙げられる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。各実施例の記述に先立ち、実施例で採用した各種物性の測定方法を記載する。

【0041】（1）ガラス転移温度（ T_g ）

示差走査熱量測定器（Perkin Elmer社製DSC-7型）を用いて測定した。

【0042】（2）流動性

ISO-R1133に従い、樹脂ペレットを、70℃で3時間乾燥し、250℃、98Nの条件でMFRを測定した。この値が大きいほど、高い流動性を示し、成形加工性が優れる。

【0043】（3）透明性

東洋精機（株）製直読ヘイズメーターを使用して、23℃で厚み3mmの角板の全光線透過率値（%）を測定した。

【0044】（4）溶解性

ジメチルホルムアミド（DMF）10mlにポリマー0.1gを投入し、25℃での溶解性を確認した。

【0045】実施例1～5、比較例1～3

(1) グルタル無水物単位を含有する共重合体（A-1-1）、（A-1-2）の製造

（A-1）容量が20リットルで、パッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、懸濁剤としてアクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体（重量比20/80、特公昭45-24151号公報実施例1記載）0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、下記混合物質を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し懸濁重合を開始した。

50重量部

50重量部

0.3重量部

（重合開始剤）0.4重量部

クリュウ回転数100rpmで溶融押し出し、ペレット状のグルタル無水物単位を含有する共重合体（A-1-1）を得た。得られた（A-1-1）について、DSCによるガラス転位温度（ T_g ）を測定した結果、173℃であった。1H-NMRスペクトルを測定し、スペクトルの帰属を、0～0.8ppmのピークがメタクリル酸、メタクリル酸メチルおよびグルタル酸無水物環化合物の α -メチル基の水素、0.8～1.6ppmのピークはポリマー主鎖のメチレン基の水、3.0ppmのピークはメタクリル酸メチルのカルボン酸エステル（ $-COOCH_3$ ）の水素、11.9ppmのピークはメタクリル酸のカルボン酸の水素とした。スペクトルの積分比

から各共重合単位の組成を計算した結果、下記のとおりであった。

メタクリル酸単位: 2.0 重量%

メタクリル酸メチル単位: 51.5 重量%

グルタル酸無水物単位: 46.5 重量%

【0048】(A-1-2)(A-1-1)を再度、スクリュウ径30mm、L/Dが25のベント付き同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)のホッパー口より供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融押し、ペレット状のグルタル酸無水物単位を含有する共重合体(A-1-2)を得た。この(A-1-2)のT_gは176℃であった。また、¹H-NMRスペクトルの積分比より算出した、各共重合単位の組成は下記のとおりであった。

メタクリル酸単位: 0.1 重量%

メタクリル酸メチル単位: 50.0 重量%

グルタル酸無水物単位: 49.9 重量%

【0049】(2) グルタル酸無水物単位を含有する共重合体(A-2-1)および(A-2-2)の製造(A-1-0)と同様の方法で、モノマー組成をメタクリル酸20重量部、メタクリル酸メチル80重量部に変更してビーズ状のビニル系重合体(A-2-0)を得た。この重合体中の残存モノマーはメタクリル酸0.2重量部、メタクリル酸メチル0.7重量部であった。このビニル系共重合体を同様の方法で熔融混練し、ペレット状のグルタル酸無水物単位を含有する共重合体(A-2-1)を得た。この(A-2-1)のT_gは141℃であった。また、¹H-NMRスペクトルの積分比より算出した、各共重合単位の組成は下記のとおりであった。

メタクリル酸単位: 1.3 重量%

メタクリル酸メチル単位: 81.0 重量%

グルタル酸無水物単位: 17.7 重量%

【0050】(A-2-2)上記の(A-2-1)を再度、スクリュウ径30mm、L/Dが25のベント付き同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)のホッパー口より供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融押し、ペレット状のグルタル酸無水物単位を含有する共重合体(A-2-2)を得

た。この(A-2-2)のT_gは145℃であった。また、¹H-NMRスペクトルの積分比より算出した、各共重合単位の組成は下記のとおりであった。

メタクリル酸単位: 0.1 重量%

メタクリル酸メチル単位: 79.8 重量%

グルタル酸無水物単位: 20.1 重量%

【0051】(3) グルタル酸無水物単位を含まない重合体(A-3-1)、(A-3-2)の製造(A-1)、(A-2)と同様の方法で、モノマー組成をメタクリル酸メチル100重量部に変更してビーズ状のビニル系重合体(A-3-0)を得た。この重合体中の残存モノマーはメタクリル酸メチル0.6重量部であった。この(A-3-0)のT_gは101℃であった。さらに、参考例1と同様に、スクリュウ径30mm、L/Dが25のベント付き同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)のホッパー口より供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融押し、ペレット化し、重合体(A-3-1)を得、さらにもう一度同様条件で熔融混練を行い、ペレット化した重合体(A-3-2)を得た。(A-3-1)および(A-3-2)のT_gは(A-3-0)と同じ101℃であった。

【0052】(4) 多官能性分子鎖連結剤との反応

(A)成分の共重合体100重量部に対して、表1に示した添加量で、2,5-ジヒドロキシヘキサン(B-1)、1,4-シクロヘキサジメタノール(B-2)、1,4-ブタンジオール(B-3)を、ラボブラストミル(東洋精機製)を用いて270℃で10分間熔融混練した。

【0053】得られたポリマーを粉碎後110℃で12時間乾燥し、ガラス転移温度(T_g)測定、流動性測定、架橋性測定を行い、流動性が確認できたものについては、プレス成形で3mm厚みの試験片を作成し、全光線透過率の測定を行った。また、すべての試料のDMFに対する溶解性を判定し、室温での架橋構造の有無を確認した。各ポリマーの評価結果を表1に示した。

【0054】

【表1】表1

実施例	(A)成分	(B)成分	添加量 (重量部)	T _g (℃)	流動性 ※1	架橋性 ※2	全光線透過 率(%)
実施例 1	A-1-2	B-1	0.5	180	A○	○	81
実施例 2	A-1-2	B-2	0.5	181	A○	○	84
実施例 3	A-2-2	B-1	1.0	156	B○	○	82
実施例 4	A-2-2	B-3	1.0	153	B○	○	85
実施例 5	A-1-1	B-2	1.0	179	A△	○	77
比較例 1	A-1-0	B-1	1.0	184	A×	○	※3-
比較例 2	A-2-0	B-1	1.0	157	B×	○	※3-
比較例 3	A-3-2	B-1	1.0	100	B○	×	91

※1: MFR 測定

測定条件: A; 280℃、B; 250℃

判定: >20g/10分; ○、<20g/10分;

△、流動しない; ×

※2: 架橋性

判定: DMF 可溶性; ×、DMF 不溶; ○

※3: 成形できず。

【0055】表1の実施例、比較例より以下のことが明らかである。本発明の高耐熱樹脂は(B)成分を添加しないものと比較して耐熱性が向上している。比較例1および2との比較から、(A)成分としてカルボキシル基を多量に含むものでは高温時の架橋構造の開裂が十分ではなく、成形性が損なわれる。また、比較例3との比較では、無水物構造を持たない重合体を用いた場合には、(B)成分との反応が起こらないため、耐熱性向上効果が見られない。

【0056】上記の通り、本発明の高耐熱樹脂は透明性、耐熱性に優れるので、光学ディスク、ディスプレイ部材、光学レンズ、および液晶バックライト用導光板用の材料として好適に用いることができる。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、グルタル酸無水物構造単位を有する共重合体と多官能性分子鎖結合剤を反応させることにより、実使用時には架橋構造を形成し、高い耐熱性を有し、さらに高温下で熱可塑性を発現し溶融成形可能な優れた透明性を有する高耐熱樹脂が得られる。

【0058】そして、本発明で得られる樹脂組成物およびそれからなる成形品は、優れた耐熱性と透明性を生かした、光学ディスク、ディスプレイ部材、光学レンズ、液晶バックライト用導光板などの用途に好適である。

フロントページの続き

(51)IntCl. ⁷	識別記号	FI	特許庁(参考)
G02B 1/04		G02B 1/04	
G11B 7/24	526	G11B 7/24	526B
//C08L 33:06		C08L 33:06	

(72)発明者 小山 雅史

愛知県名古屋市中区東区9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4F071 AA32X AA33 AA33X AA78

AA86 BC17

4J100 AB02R AB03R AJ02Q AL03P

AL08P AL09P AM02R AM15R

AN03R BB01P BC04P CA04

CA05 HA42 HA53 HC10 JA33

JA36

5D029 KA02 KC13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.